

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-001705

(43)Date of publication of application : 06.01.1989

(51)Int.Cl.

C08F 8/04

G02B 1/04

(21)Application number : 62-155567

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1987

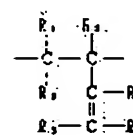
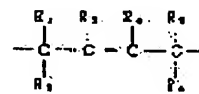
(72)Inventor : OSHIMA MASAYOSHI
NATSUUME YOSHIO

(54) NOVEL OPTICAL MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical material useful for optical fibers and lenses, having excellent light transmission, heat resistance and water-vapor resistance, comprising a cyclized conjugated diene polymer or a hydrogenated substance thereof as a constituent component.

CONSTITUTION: An optical material comprising a cyclized conjugated diene polymer having $\geq 80\%$ ring formation ratio or a hydrogenated substance thereof as a constituent substance. A conjugated diene (co)-polymer containing a unit shown by formula I or II (R_1 to R_6 are H, alkyl or aryl) in the polymer chain is preferable as the conjugated diene polymer, the cyclized conjugated diene polymer is obtained by dissolving the polymer in an inert solvent and bringing the solution into contact with a catalyst for ring formation such as p-toluenesulfonic acid and the hydrogenated substance thereof is prepared by hydrogenating the cyclized conjugated diene polymer in the presence of a hydrogenating catalyst usually under 1W150 atmospheric pressure at 20W150° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-1705

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 F 8/04
G 02 B 1/04

識別記号

MGB

庁内整理番号

7167-4J
7915-2H

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 新規な光学材料

⑯ 特 願 昭62-155567

⑰ 出 願 昭62(1987)6月24日

⑱ 発 明 者 大 島 正 義 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社技術開発センター内

⑲ 発 明 者 夏 梅 伊 男 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社技術開発センター内

⑳ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 滝野 秀雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

新規な光学材料

2. 特許請求の範囲

80%以上の環化率を有する共役ジエン系重合体環化物またはその水素添加物を構成成分とする光学材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光学材料に関し、更に詳しくは光透過率、耐熱性および耐湿性に優れた光学材料に関する。

(従来の技術)

コンパクトディスク、ビデオディスク、コンピューターディスク等に用いられる光学記録媒体用の材料としては、一般にガラスあるいは高分子物質が用いられているが、大量生産する場合には成形加工の容易さからプラスチック性の材料が望ましい。この場合、プラスチック材料に要求される特性として、(1)透明で高い光線透過率を有し、ま

た屈折率が安定しており複屈折率が小さい等の光学的特性が良好なこと、(2)アルミニウム、銀等の光反射層との密着性がよくかつ腐蝕に対する保護力が高い等の化学的特性があること、(3)基板として必要な強度を有し、また十分な耐熱変形性などの物理的特性を有すること、(4)成形加工性の良好なこと、等が挙げられる。

現在、このような要求を比較的に満たしうるプラスチック材料としてポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等が用いられているが、ポリカーボネートはガラス転移温度(T_g)が高いため耐熱性は良好であるが、吸湿性がやや高く、複屈折を起こしやすく、かつ分子構造上加水分解性を有する。一方、ポリメチルメタクリレートは透明で、複屈折率が小さい等、光学的性質は優れているが、吸湿性が高いため光反射層が腐蝕したり、寸法形状の変化に伴ってディスク面にそりが生じたりする。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは前記欠点を解決すべく鋭意研究の

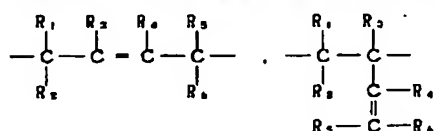
結果、80%以上の環化率を有する共役ジエン系重合体環化物またはその水素添加物が、光透過率、機械的強度、耐熱性および耐湿性などの光学材料に適した特性を有することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

(問題点を解決するための手段)

かくして本発明によれば、80%以上の環化率を有する共役ジエン系重合体環化物またはその水素添加物を構成成分とする光学材料が提供される。

本発明の光学材料として用いられる共役ジエン系重合体環化物は、共役ジエン系重合体を原料として従来公知の方法により環化することによって得ることができる。

上記の原料として用いられる共役ジエン系重合体は、重合体鎖中に下式で示される単位を有する共役ジエンの重合体または共重合体である。



ある。分子量が小さいときは、これから得られる環化物の物性が劣り、大きすぎるときは、溶媒に溶解したときの粘度が高く、環化反応が困難になったり経済的でない等の問題がある。ここで分子量は、ポリスチレンを基準としてテトラヒドロフランをキャリアーとする高速液体クロマトグラフィーで測定したもの(Mw)である。

本発明における共役ジエン系重合体の環化物は、従来公知の方法に従い、共役ジエン系重合体を不活性溶媒に溶解し、次いで環化触媒と接触させることにより得ることができる。

環化触媒は、特に限定されるものではなく、例えばp-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のスルホン酸類、例えば四塩化スズ、塩化第二鉄、三弗化ホウ素エーテル錯体等のフリーデルクラフツ触媒等を挙げることができる。環化触媒の使用量は、通常、共役ジエン系重合体100部当り0.1~15部である。

不活性溶媒は、環化触媒及び環化反応中に生成

式中、R₁~R₆は水素原子、アルキル基またはアリール基である。

上記単位的具体例としては、1,4-ポリブタジエン単位、1,4-ポリイソプレン単位、1,4-ポリペンタジエン単位、1,2-ポリブタジエン単位、1,2-ポリイソプレン単位、3,4-ポリイソプレン単位、1,4-ポリ(2-フェニルブタジエン)単位、1,2-ポリペンタジエン単位等を挙げるができる。

また、これらの共役ジエン単位と共重合できる不飽和単量体としては、例えばスチレン、α-メチルスチレン等のビニル芳香族化合物、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル化合物、例えばメタクリル酸メチル、アクリル酸エチル等の不飽和カルボン酸エステル等を挙げることができる。共役ジエン系重合体中に占める共役ジエン単位と上記の不飽和単量体単位の割合は、100/0~10/90、好ましくは100/0~40/60である。

これらの共役ジエン系重合体の分子量は、通常、5万~200万、好ましくは10万~100万で

するカチオンと反応しないものであればよく、その例としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、例えば塩化メチレン、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素を挙げるができる。

環化反応溶液中の共役ジエン系重合体の濃度は、使用する共役ジエン系重合体の種類や環化の条件により異なるが、通常、0.5~20%程度である。

環化反応の圧力、温度は、特に限定されないが、通常、常圧下、0~120℃の温度で行なう。

環化反応において所定の環化率に到達したのち、水または塩酸や硫酸等の酸水溶液、炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウム等のアルカリ性水溶液等で反応を停止するとともに反応系を洗浄し、環化触媒残渣を除去することにより、環化物の溶液が得られる。更に、この溶液を遠心分離することにより、溶液中に微量含まれる水分等を除去してもよい。

次に、この溶液を共役ジエン系重合体環化物の非溶媒中に投入する等の公知の方法により、環化

物を固体として回収する。

なお、本発明の共役ジエン系共重合体環化物には、ゲル化を防止するため、フェノール系、スルフィド系、ホスファイト系、アミン系等の、通常の老化防止剤を添加することができる。

本発明においては、共役ジエン系共重合体環化物の環化率は、80%以上とすることが必要である。環化率が80%未満の場合には、得られる環化物の耐熱性が低く、実用に供することができない。

ここで環化率は、ポリイソプレン系重合体の場合には、フォトグラフィックサイエンスアンドエンジニアリング16巻6号、p443~448に記載されたアール・ケイ・アグニホトリらの方法により、また、ポリブタジエン系重合体の場合には、ジャーナルオブポリマーサイエンス、ポリマーケミストリーエディション17巻、p3027に記載された田中らの方法により、プロトンNMRスペクトルにより測定される。

ある。不均一系触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金またはこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタン等の担体に担持させた固体触媒、例えばニッケル/シリカ、ニッケル/ケイソウ土、パラジウム/カーボン、パラジウム/シリカ、パラジウム/ケイソウ土、パラジウム/アルミナなどが挙げられる。また、均一系触媒としては、周期律表第8族の金属を基体とするもの、例えば、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、ニッケルアセチルアセトネート/トリエチルアルミニウムなどのNi、Co化合物と周期律表第1~3族金属の有機金属化合物からなるもの、あるいはRh化合物などが挙げられる。

水素添加反応は、触媒の種類により均一系または不均一系で、1~150気圧の水素圧下、0~200℃、好ましくは20~150℃で行われる。

こうして得られた水素添加物に、さらに耐酸化劣化性を良好なものとするために紫外線吸収剤等

また、共役ジエン系共重合体環化物の分子量は、前記の分子量測定法によって得た値(Mw)で1万~100万であるのがよく、好ましくは5万~80万である。

次に本発明における光学材料として用いられる共役ジエン系重合体環化物の水素添加物は、前述のようにして得た共役ジエン系重合体の環化物を水素添加することによって得ることができる。水素添加率は、共役ジエン系重合体環化物のすべての二重結合が水素添加により飽和された場合を100%とすると、理論的には0~100%の範囲があり、実際にも、その範囲で水素圧、反応温度、反応時間、触媒濃度などを変えることにより任意に選択できるが、耐熱性や耐光性を向上させるためには、高い方が好ましい。

この共役ジエン系重合体環化物の水素添加反応は通常公知の方法により行われる。水素化触媒としては、オレフィン化合物の水素化に際して一般に使用されているものであれば使用可能であり、特に制限されないが、たとえば次のようなものが

の安定剤を透明性の低下しない範囲において添加することができる。また、これと相溶する他の重合体を混合して使用することも可能である。

本発明の共役ジエン系重合体環化物またはその水素添加物を光学材料として成形する方法としては、キャスト法、圧縮成形法、射出成形法、スピニング法等の通常の成形方法が挙げられる。

得られた成形品はコンパクトディスク、ビデオディスク、コンピュータディスク等の光学式記録材料の他に透明性、耐湿性、耐熱性等の特性を生かして光ファイバー、光ファイバーコネクタ、プリズム、プラスチックレンズ等の光通信、レンズ、またはフォトレジストの保護膜、キャリアフィルム等の分野にも用いることができる。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例、比較例及び参考例中の部及び%はとくに断りのないかぎり重量基準である。

参考例1

内容積2.4のセパラブルフラスコに、イソプレ

ン重合体(シス-1,4-構造単位44.8%, トランス-1,4-構造単位19.6%, 3,4-構造単位35.6%, $M_w = 23.5$ 万) 10gを入れ窒素置換した後、脱水したトルエン390gを窒素気流下に加え、攪拌し均一な溶液とした。反応系の温度を20℃に保ち、トリフロロメタンスルホン酸0.1gを加え60分間攪拌した。次いで攪拌しながら炭酸ナトリウム5%水溶液1ℓを加え反応を停止した。生成物のゲル化を防止するためBHT(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール) 0.1gを加えたのち大過剰のメタノールにより生成物を沈殿させ回収し、更にメタノールで洗浄後乾燥した。回収した環化物は $M_w = 18$ 万、環化率96%, Tg100℃であった。

参考例2

参考例1で得られた重合物のシクロヘキサン5%溶液400gを、1ℓオートクレープにカーボンに5%のパラジウムを担持させた触媒2gとともに仕込んだ。反応器を窒素置換後攪拌しながら120℃に昇温した。反応器の温度が一定となっ

洗浄を5回繰返した。これを大過剰の1%BHTメタノール溶液に投入してポリマーを回収し、減圧乾燥した。この環化ポリイソブレンの M_w は16万、環化率は85%であった。これを参考例2の方法に従って水素添加率95%のポリマーを得た。

参考例5

イソブレン重合体の代わりにブタジエン重合体($M_w = 21$ 万、1,2-構造単位96%, トランス-1,4-構造単位4%)を用いる以外は参考例1と同様にして $M_w = 15.5$ 万、環化率97%, Tg98℃の環化物を得た。

参考例6

反応時間を180分とする他は参考例4と同様にして $M_w = 16.5$ 万、環化率72%の環化ポリイソブレンを得た。

実施例1

参考例1～6で得られたポリマー及びポリメチルメタクリレートに2%トルエン溶液とし、ガラス板上にキャスト成形して厚さ10μmの薄膜を

たところで水素圧を70気圧に昇圧した。反応により消費した水素を補充しながら8時間反応させた後、反応物中の触媒を濾過し、多量のアセトン-イソプロピルアルコール(1/1)混合溶媒中に沈殿させ濾過乾燥した。得られた水素添加物の水素添加率は95%であった。

参考例3

ポリイソブレン(シス-1,4-構造単位98%, トランス-1,4-構造単位2%, $M_w = 70$ 万)を用いる他は、参考例1と同様にして環化率95%, $M_w = 25$ 万の環化ポリイソブレンを得た。

参考例4

ポリイソブレン(シス-1,4-構造単位86%, トランス-1,4-構造単位12%, 3,4-構造単位2%, $M_w = 20$ 万)の6%トルエン溶液1000gを2ℓのガラス製セバラブルフラスコに入れ、系を窒素置換したのち、攪拌下に85℃でp-トルエンスルホン酸2.5gを投入した。攪拌を5時間続けたのち、250gの水を投入して反応を停止した。静置後、油層を分離し、250gの水で

得た。

また、参考例2で得られた環化ポリイソブレンを金型内で200℃、100kg/cm²で加圧成形し、厚さ1mmの成形物を得た。

これらの薄膜及び成形物の特性を表1に示す。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明に従って80%以上の環化率を有する共役ジエン系重合体環化物またはその水素添加物を構成材料とすることにより従来技術に比較して光透過性、耐熱性、耐湿性にすぐれた光学材料を得ることができる。

特許出願人

日本ゼオン株式会社

代理人

瀬野 秀雄

同

池尾 勝巳

表 1

実験番号	1	2	3	4	5	6	7*	8*	測定法
ポリマー種類	参 1 環化ポリ イソプレン	参 2 —	参 3 —	参 4 —	参 5 環化ポリ ブタジエン	参 2 環化ポリ イソプレン	参 6 —	— PMMA	
分子量 (M)	18.0	18.0	25.0	16.0	15.5	18.0	16.5	—	電気的クロマトグラフィー
環化率 (%)	96	96	95	85	97	96	72	—	NMR
水素率 (%)	0	95	0	95	0	95	0	—	NMR
T _g (°C)	100	102	98	70	98	102	25	95	DSC
800nm における 光透過率 (%)	90	95	90	92	91	95	83	93	JIS K5717
吸水率	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.4	JIS K5511
フィルム 成形方法	キャスト	—	—	—	—	プレス	キャスト	キャスト	—

*: 比較例

**: ポリメチルメタクリレート に環化ジエン系重合体 アクリライト